

第6回新電極触媒・宿泊セミナー

触媒解析技術の進展とFCビジネスへの期待

金属の電子構造 触媒作用の理解のために

東京農工大学名誉教授

(独)科学技術振興機構

佐藤勝昭

はじめに

- 触媒には、金属触媒、分子(金属錯体)触媒、半導体光触媒があります。
- いずれも、触媒表面で、反応物の吸着、表面反応、生成物の脱離が起きています。
- このとき、触媒と反応物との間に化学結合が起きます。化学結合は、電子のやりとりによって起きます。
- 従って、触媒作用を理解するには、触媒の電子状態、特に、表面での電子状態の理解が必要です。

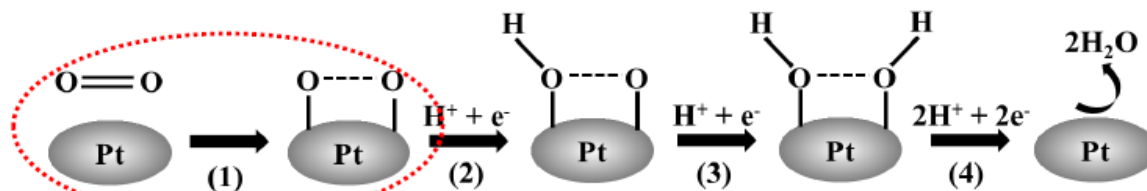


Fig. Elementary oxygen reduction reactions on Pt catalyst.

燃料電池FCのための触媒の働き

- ポリマー電解質膜燃料電池(PEMFC)においては、燃料である水素は酸素との反応を通じて電気を作り出し、水が唯一の副産物となります。
- PEMFCの作製には解決すべき課題がいくつかありますが、最も重要なのは、酸素還元反応(ORR)
 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ を進めるためにPtよりも高効率かつ低コストの触媒を見出すことです。
- 安価で安定、かつ触媒活性の強い材料を見出すには、抜本的なブレークスルーが必要で、このためには、異なる材料の触媒過程についての根源的な理解が必要です。

触媒の表面電子構造と触媒活性

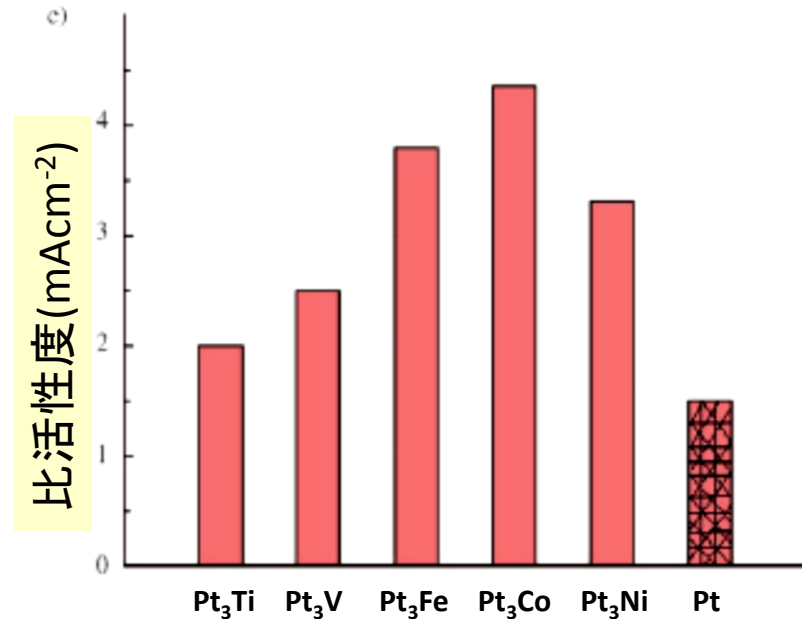
- この講演のねらいは、電子論によって触媒活性を説明する論文が読めるための金属のバンド構造の基礎知識を持って頂くことです。
- 以下では、はじめに、スタメンコビッチ(Stamenkovic)によるPt₃Mの触媒作用についての論文に従って、触媒活性に表面電子構造が重要な働きをしていることを紹介し、その後で、金属のバンド構造について紹介します。

*V. Stamenkovic et al., Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897 (2006).

Pt₃M(M=Ni,Co,Fe, Ti)におけるORRの比較

*V. Stamenkovic et al., Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2897 (2006).

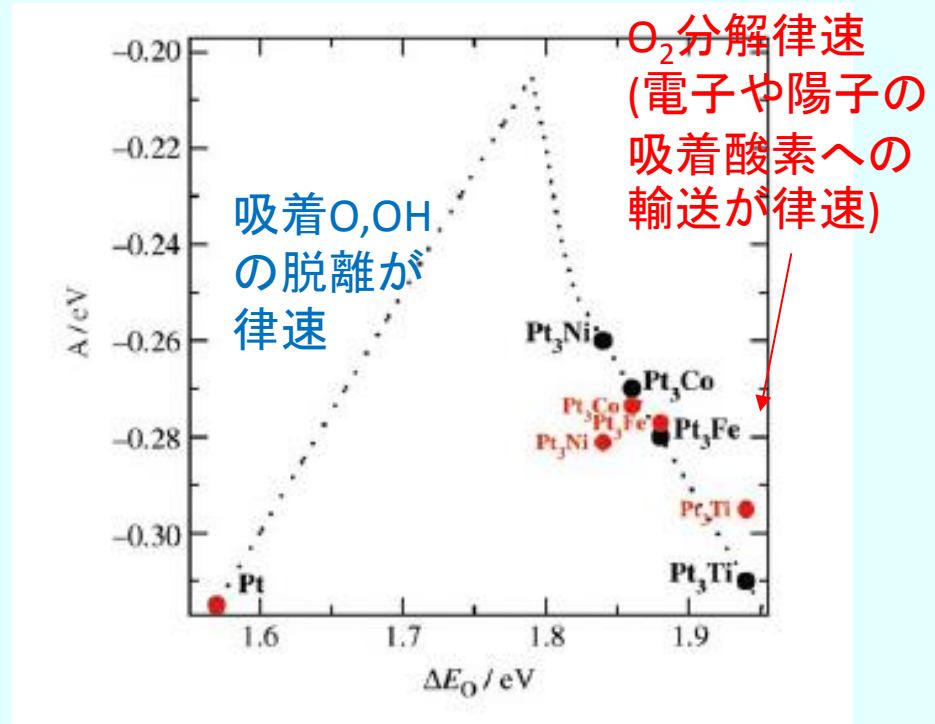
- 3d遷移金属Mは、PtのORRにどのような働きをするのでしょうか。
- Pt-M合金の表面1原子層は殆ど純粋のPtです。
- 第2・3原子層はPt不足組成になっていて、全体としてはPt₃M組成を保っています。
- Pt₃M合金のORRのレートはMに強く依存します。MとしてTi, Vでは増強は少ないのに対し、Fe, Co, NiではORRの大幅な増強が見られます。



Pt電極とPt₃M合金電極の比活性度
(0.1M HClO₄, 333Kの条件下、セル
ポテンシャル0.9VにおけるORRの
動作電流密度(mA/cm²))

酸素吸着エネルギー ΔE_O と触媒活性の関係

- 密度汎関数法(DFT)による理論計算により、ORR活性度を酸素吸着エネルギーの関数としてプロットすると、---●---のような「火山型」の依存性が得られる。●は実験で求めた値である。
- 理論と実験の一致もさることながら、3d遷移金属を変えた時の傾向がよく説明されていることが、モデルの妥当性を裏付けている。



触媒活性 $A=kT\ln(r)$;ここに、 r は単位時間あたり、表面原子あたりのORRレート、 ΔE_O は酸素吸着エネルギー

Pt-Oのp-d混成バンド

- 表面での酸素-金属結合の強さは、酸素2p軌道と遷移金属のd軌道の共有結合の強さに依存します。この結合により反結合軌道と結合軌道に分裂しますが、結合軌道は電子で占有され、反結合軌道の占有の度合いは表面金属に依存します。

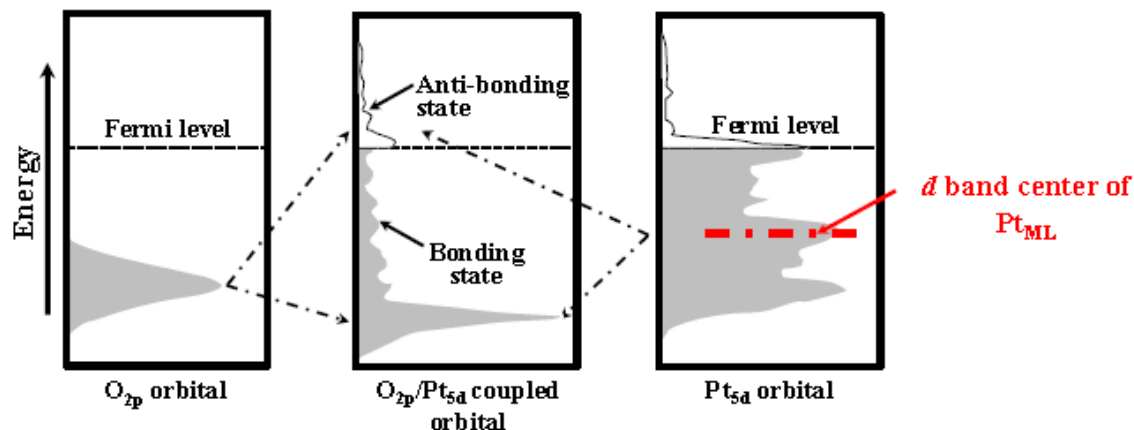
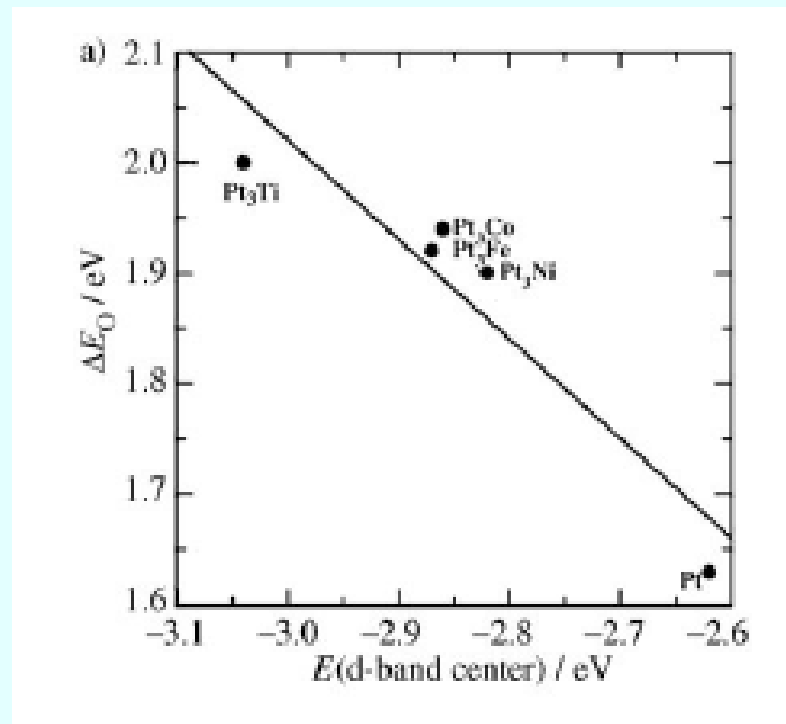


Fig. O_{2p}, Pt_{5d} and their coupled orbitals. *

*V. Stamenkovic et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).

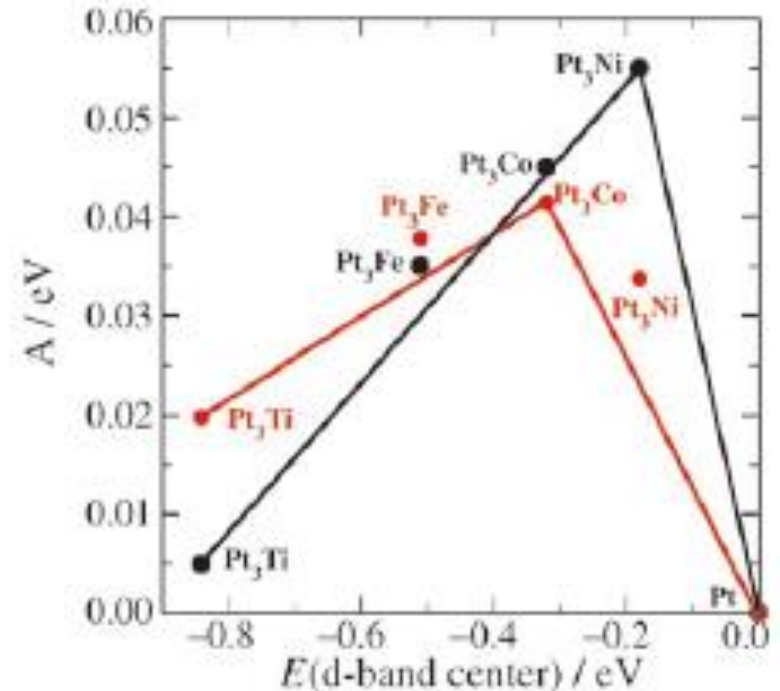
酸素吸着エネルギー ΔE_0 のdバンド位置依存性

- 金属中では、占有の割合は、d状態のフェルミ準位との相対関係で決まります。
- d状態がフェルミ準位に対して上の方にシフトすると反結合状態も上方シフトし、反結合軌道の占有が減少し、その結果結合が強くなり酸素脱離律速になります。



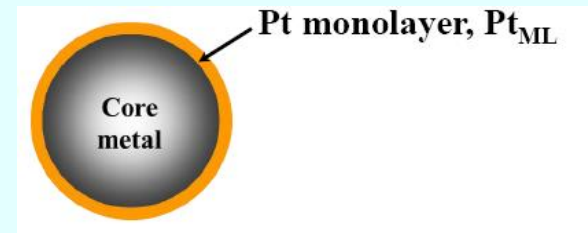
dバンドの中心の深さと触媒活性

- DFT法で見積もった触媒活性度とdバンド深さEの関係は図の黒線になります。
- 赤点は実測した触媒活性をEに対してプロットしたもので、傾向がよくあっています。

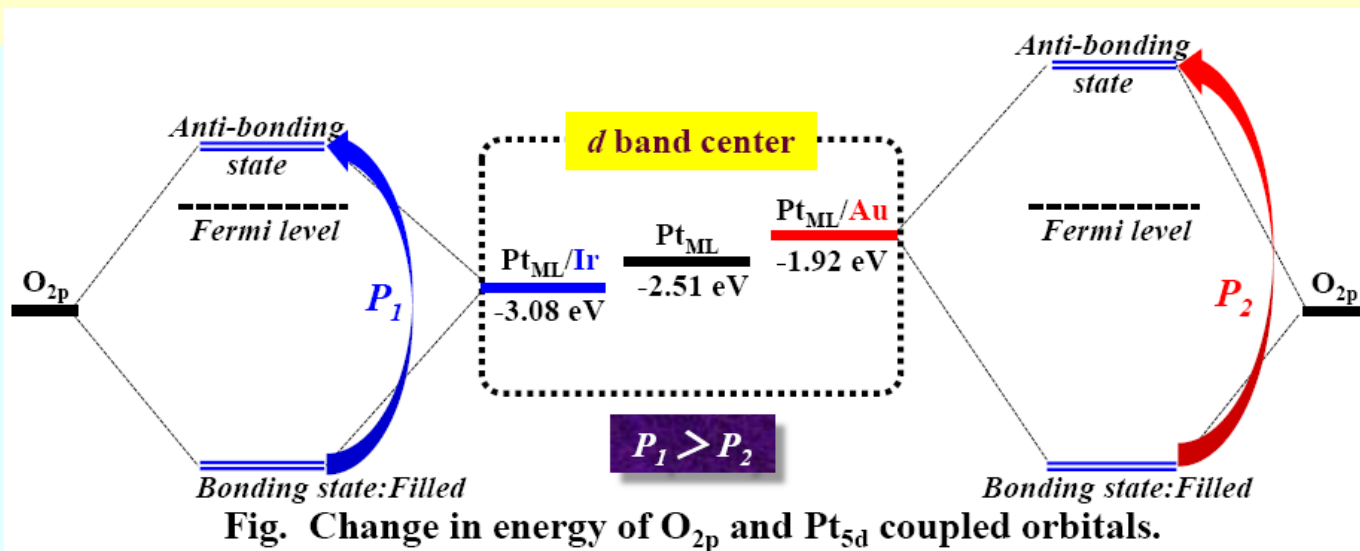


触媒活性と実験で求めたdバンド中心のPtとの相対エネルギーの関係
密度汎関数法で求めた活性を黒で、実験から求めた活性を赤で示してある

Ptコアシェル構造のPt単原子層のdバンドのエネルギー



- $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ir}$: d バンドの中心がPtより低い \Rightarrow Anti-bonding stateへの電子充填が生じやすい \Rightarrow 解離酸素との結合性低下 (解離吸着自体が生じにくい)
- $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}$: d バンドの中心がPtより高い \Rightarrow Anti-bonding stateへの電子充填が生じにくい \Rightarrow 解離酸素との結合性増加 (解離酸素種が脱着しにくい)



同志社大学
稲葉先生ら
の slides による

金属の電子と金属結合

- 原子の中の電子は図1(a)のようなシンプルな形ではなく、(b)に示すように、雲のように広がって原子核のまわりを取り囲んでいます。
- 原子が2個寄り集まって、(c)から(d)のように接近すると、電子は隣の原子の位置にまで広がります。金属では、(e)のように原子が接近して並んでいますから、電子が隣の原子、さらにその隣の原子へと広がっていきます。このため、よそからきたマイナスの電荷をもつ電子が原子の位置にきて原子核からのクーロン力を弱め、もともといた電子に対する束縛力が弱くなります。すると電子は、もっと広がって、ついには結晶全体に広がります。
- 原子核は電子の海に浮かんでいて、規則的に並びます。これが「金属結合」です。

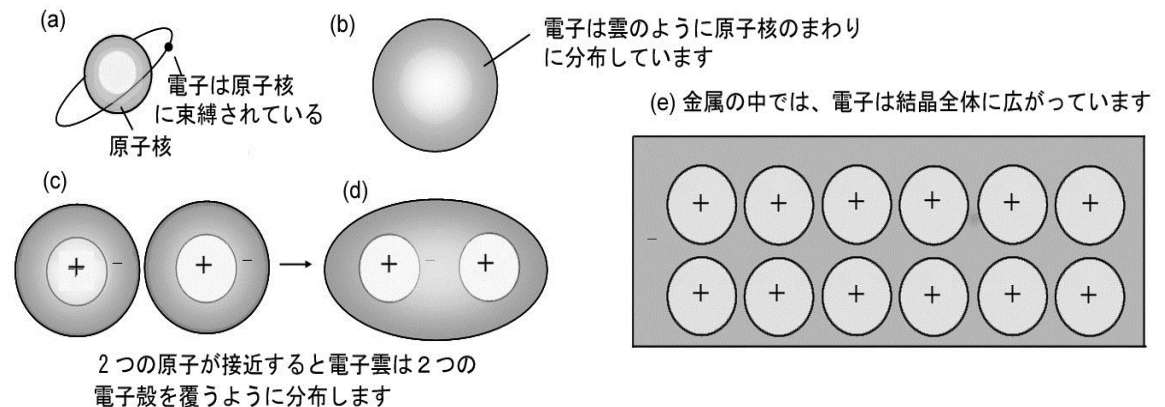


図1 金属の中の電子の描像。金属原子が接近すると、電子が原子核からの束縛を離れて、隣接原子、さらには結晶全体に広がる。

自由電子を平面波で考える: 波数 k

- 自由電子は、図2のような平面波として扱うことができます。電子の運動量 p と電子の波の波長 λ の関係は、 $p=h/\lambda$ で与えられます。金属のバンド理論では、波長を使う代わりに、波長の逆数に 2π をかけた $k=2\pi/\lambda$ を使います。この k は波数と呼ばれ、単位長さについていくつ波が存在するかを表します。いわば空間周波数です。
- 1nmの長さの中の波の数を考えます。
(a)では $\lambda=(1/16)\text{nm}\rightarrow k=2\pi/\lambda\approx 10^{11}\text{m}^{-1}$ 、
(b)では $\lambda=(1/8)\text{nm}\rightarrow k\approx 5\times 10^{10}\text{m}^{-1}$ 、
(c)では $\lambda=(1/2)\text{nm}\rightarrow k=1.25\times 10^{10}\text{m}^{-1}$
波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 k は大きくなり、波長が長いと波数 k は小さくなります。
- このように、波数 k は空間における周波数と考えられます。

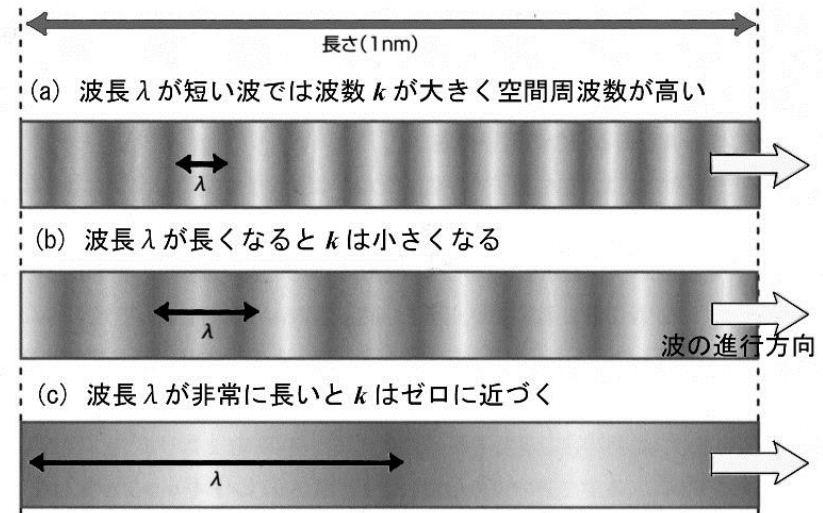


図2 電子の波数 k は、空間における周波数のようなものです。

自由電子の運動エネルギー: k 空間表示

- 速度 v をもって運動している質量 m の粒子の運動エネルギー E は、 $E=(1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p=mv$ を使って書き直すと、 $E=p^2/2m$ で表されます。
- 波の運動量は $p=h/\lambda$ で表されますが、 $p=(h/2\pi)(2\pi/\lambda)=\hbar k$ と書き直せます。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数の関数として、

$$E=\hbar^2 k^2/2m \quad (1)$$

と書き表せます。エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。この式を図示したのが図3です。このように横軸を波数で表す方法を、 **k 空間での表示**といいます。

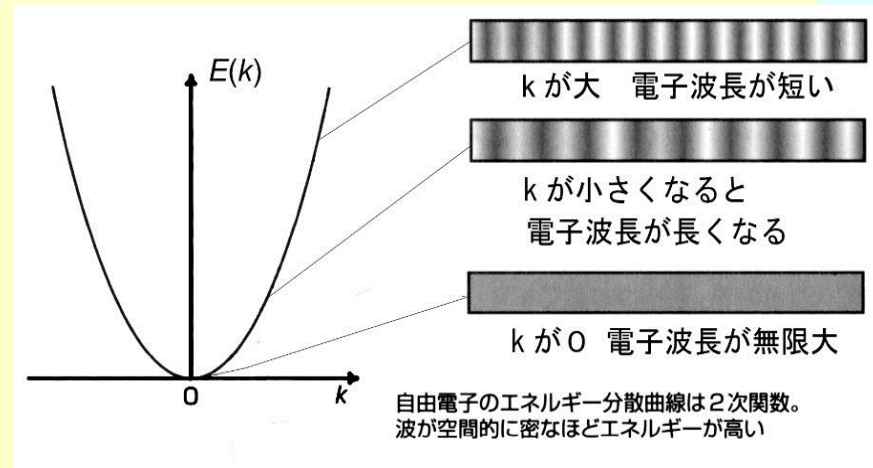


図3 自由電子の運動エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。

周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

結晶には、図4の(a)のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原子核が存在するので、(b)のような周期的なポテンシャルエネルギー $V(x)$ が生じます。シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + V\varphi = E\varphi \quad (2)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、原子配列の周期（格子定数）をもつ周期関数 $u(x)$ で振幅変調された平面波で表すことができます。式で書くと

$$\varphi = u_k(x) e^{ikx} \quad (3)$$

です。このように書き表されることをブロッホの定理、関数をブロッホ関数と呼びます。関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数ですから、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (4)$$

の関係が成り立ちます。

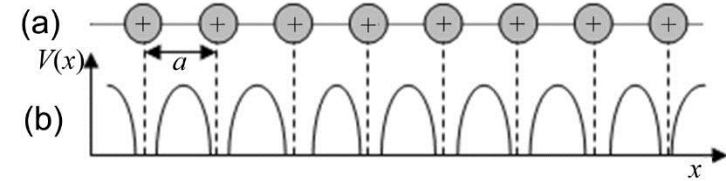
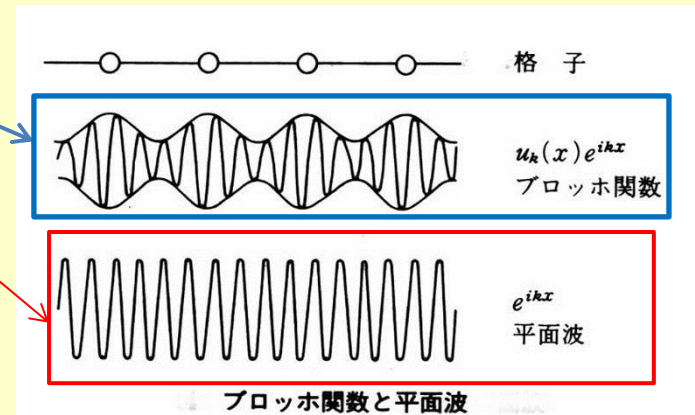


図4 周期的原子配列と電子の感じるポテンシャルエネルギー：原子核の位置には正電荷があるので、電子に対するポテンシャルエネルギーは低くなっています。



ブロッホ関数と平面波

ブロッホ関数の固有エネルギー

(1) 空格子近似

図5は、ブロッホ関数の空間的な変動を表すモード図です。

いま、式(2)においてポテンシャル $V(x)$ を0とおいた極限を考えます。これを空格子近似と呼びます。ブロッホ関数の固有エネルギーは式(1)ではなく、

$$E(k) = \hbar^2(k + na^*)^2 / 2m \quad (5)$$

(n は任意の整数)

で与えられます。ここに a^* は逆格子（ k 空間の格子）の単位格子の大きさで

$$a^* = 2\pi / a \quad (6)$$

で表されます。結晶中の電子のエネルギーは、図6(a)のように、 k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量に対して2次関数になっています。

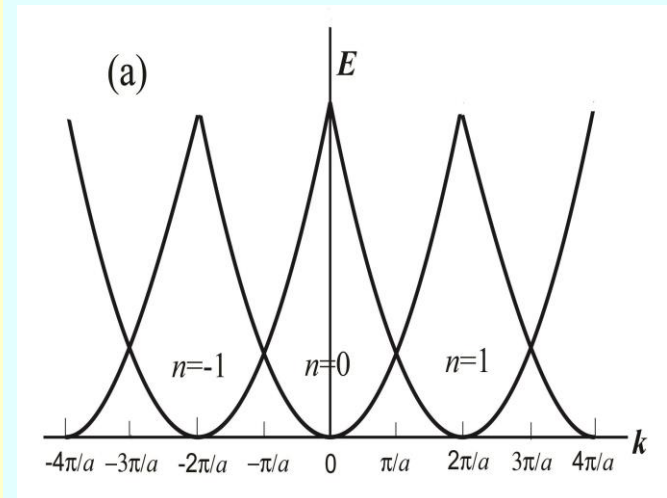


図6(a)空格子近似の場合の、ブロッホ関数に対するバンド分散曲線

ブロッホ関数の固有エネルギー

(2) 周期ポテンシャルの導入

- 空格子近似では、ポテンシャルをゼロとしましたが、有限のポテンシャルを導入すると、異なった n をもつエネルギー曲線の間相互作用による混ざりが起き、図6(b)のように、エネルギー分散曲線の交点付近で反発するような形となり、バンド構造が生じます。
- 一例として $n=1$ に対応するブロッホ関数 $u(x)e^{i(k+2\pi/a^*)x}$ と $n=-1$ に対応するブロッホ関数 $u(x)e^{i(k-2\pi/a^*)x}$ とが $k=0$ で混じると、同位相で混じれば $\psi_+(x)=u(x)\cos(2\pi x/a^*)$ が生じ $|\psi_+(x)|^2$ は格子点 $x=ma$ でピーク
逆位相で混じれば $\psi_-(x)=iu(x)\sin(2\pi x/a^*)$ が生じ $|\psi_-(x)|^2$ は格子点 $x=ma$ で0になります。
- 従って、 $|\psi_+(x)|^2$ はエネルギーが低く、 $|\psi_-(x)|^2$ はエネルギーが高くなりギャップが開きます。

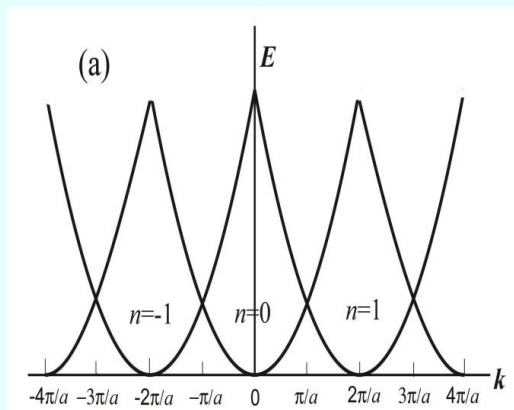


図6(a) 空格子近似における
バンド分散曲線

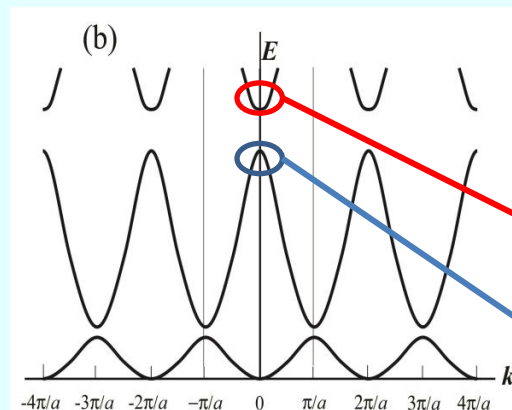
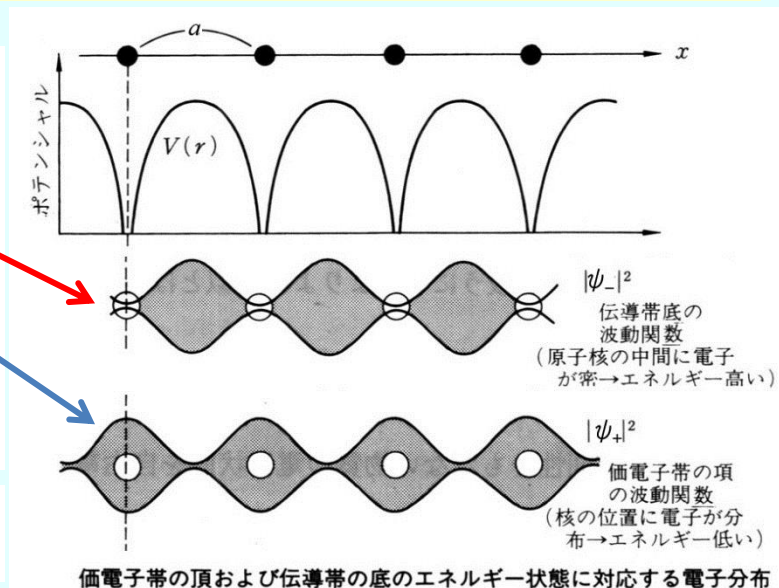


図6(b) 周期ポテンシャルのある場合のバンド分散曲線



価電子帯の頂および伝導帯の底のエネルギー状態に対応する電子分布

第1ブリルアンゾーンでのバンド図

- 周期ポテンシャルのもとでの電子のエネルギー分散曲線は、図6(b)に示したように、逆格子の周期で繰り返されていますから、1周期分(これを第1ブリルアンゾーンといいます) $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲を切り出した図7のエネルギー分散図を使うことができます。
- Naの場合、外殻電子は3s電子1個がバンド1の半分だけを占有し、バンド1が伝導帯となります。
- 半導体のシリコンでは4個の外殻電子がバンド1とバンド2を占有し価電子帯となる一方、バンド3は電子のない伝導帯となります。2-3間にバンドギャップができます。

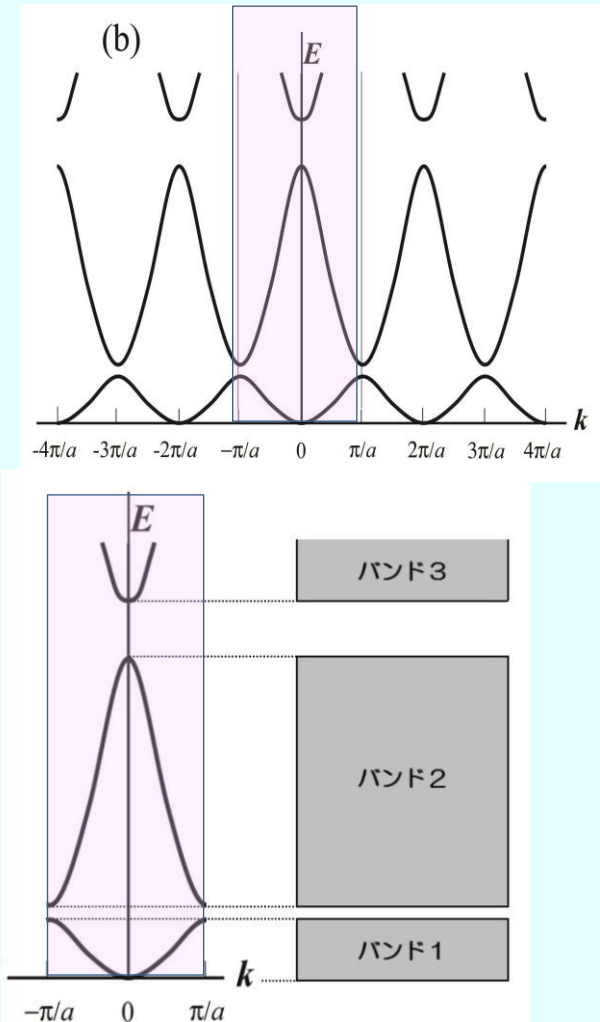


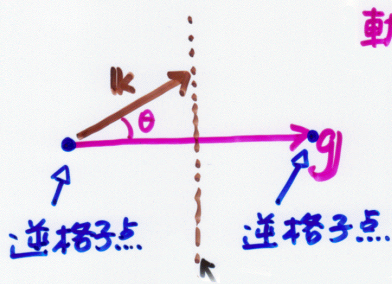
図7 第1ブリルアン域におけるバンド構造

ブリルアンゾーンとはなにか

- 逆格子空間において2つの逆格子点を結ぶ線の垂直二等分面がブリルアンゾーンの境界になります。
- 3次元の結晶の場合、実空間でfccの逆格子空間はbccで、そのブリルアンゾーンは、角が切れた正八面体になります。

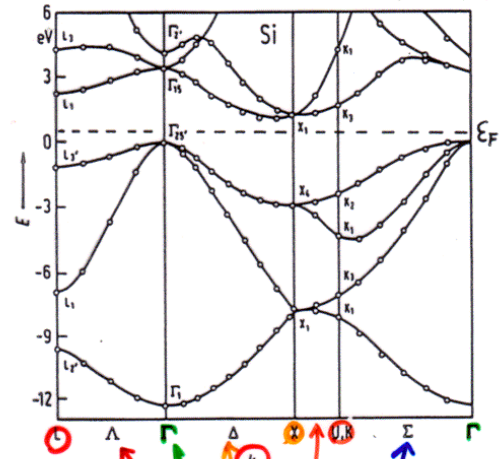
$$|k \cdot \frac{g}{2}| = |\frac{1}{2}g|^2 \rightarrow k \cos\theta = \frac{1}{2}g$$

軌跡……垂直二等分面

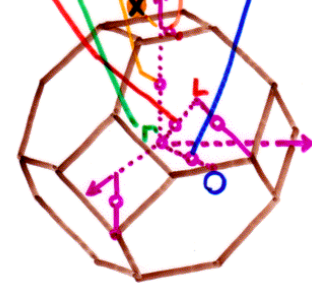


$$\text{この上では } \frac{2\pi}{\lambda} \cos\theta = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{a}$$

$$\therefore \lambda = 2a \cos\theta$$



(a) Siのバンドダイアグラム [1]



状態密度(DOS)曲線とは？

- バンド構造において、 E と $E+dE$ のあいだのエネルギーに電子のとり得る状態がどれくらいあるかを表すのが**状態密度**(DOS:density of states) $N(E)$ です。
- 長さ a の立方体に閉じ込められた自由電子においては、図8(a)のように、波数 k が x,y,z のどの成分についても $2\pi/a$ を単位として等間隔にとびとびの値をとるので、 k 空間において一辺が $2\pi/a$ の立方体にスピンを含めて2つの状態が含まれると考えられます。
- 一方、エネルギー E と波数 k の間には近似的に $E=\hbar^2k^2/2m$ の関係が成り立ちます。放物線型のバンドとよびます。

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

なので、 E が与えられると波数ベクトル k は半径 k の球面上にあります。

従って、 E と $E+dE$ の間のエネルギー幅に電子のとり得る状態の数を計算するには、波数ベクトルの長さが k と $k+dk$ の間にある状態の数を計算すればよいことになります。

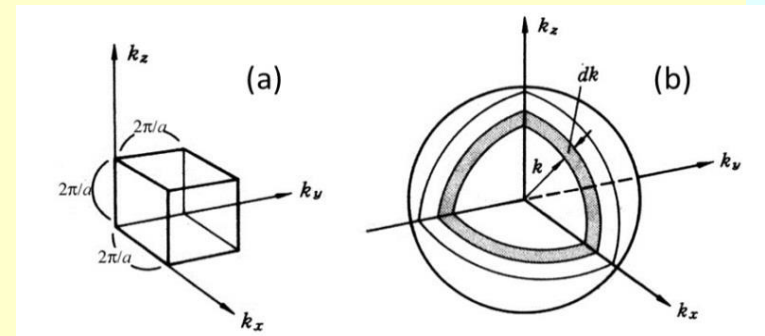
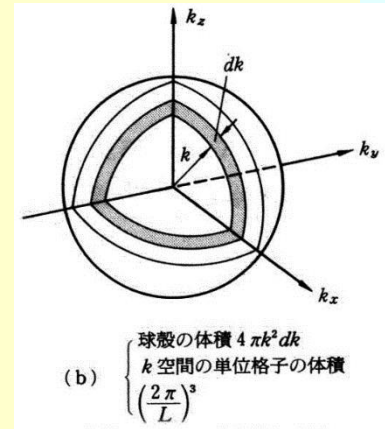


図8 (a) k 空間における単位格子 (b)半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻を考える

自由電子の状態密度は エネルギーの平方根に比例

- 8(b)の半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻の体積($4\pi k^2 dk$)の中に含まれる単位体積 $(2\pi/a)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$ ですが、スピンも含めるとこの2倍の状態の数があります。これは E と $E+dE$ の間のエネルギー領域に含まれる状態数 $N(E)dE$ に等しいはずなので、



$$N(E) dE = \left\{ \frac{8\pi k^2}{(2\pi/a)^3} \right\} dk$$

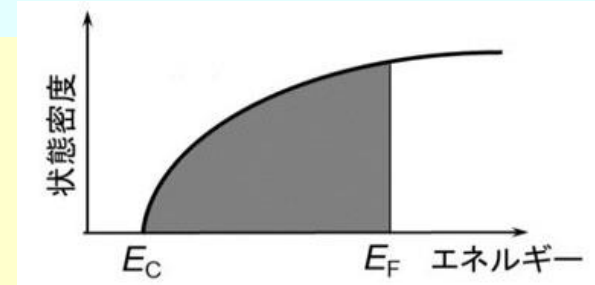
ここで、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ より $dE = (\hbar^2 k / m) dk$ となり、上の式に代入することにより、

$$N(E) = (8 \cdot 2^{1/2} \pi m^{3/2} / a^3 h^3) E^{1/2} \quad (7)$$

となり、**放物線型のバンドにおいて状態密度曲線はエネルギーの平方根に比例することが導かれました。**

フェルミエネルギー

- 今導いた状態密度(電子の席)に電子を置いていくと、どの席まで満たされるかを考えてみましょう。
- 金属の電子系において結合に使われる電子の密度を n とすると、価電子はエネルギー E_0 からこの状態密度曲線に従って占有していき、満たされた席の合計数(積分値)が単位格子内の電子数すなわち $N=na^3$ 個になるまで占めていきます。
- このときの一番上のエネルギーをフェルミエネルギー(Fermi energy) E_F と呼びます。



フェルミエネルギーの式

- 従って、フェルミエネルギーは、

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE$$

によって決定されます。この式に式(7)の $N(E)$ を代入して積分を実行すると、フェルミエネルギーとして

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi N/a^3)^{2/3} = (\hbar^2/2m)(3\pi n)^{2/3} \quad (8)$$

が得られます。これよりフェルミ波数 k_F は

$$k_F = (3\pi n)^{1/3} \text{ となります。}$$

アルカリ金属のバンド構造

アルカリ金属は閉殻の外に1個だけs電子をもちます。結晶格子はbccなので単位胞に2個の原子を持ちます。従って、格子定数を a とすると体積 a^3 に2個の電子を持つので、電子密度は $n=2/a^3$ となります。BZのk空間で中心 Γ 点とN点の距離 ΓN は $\langle 110 \rangle$ 方向なので

$$\Gamma N = (2\pi/a) \{ (1/2)^2 + (1/2)^2 \}^{1/2}$$

フェルミ波数は $k_F = 0.877\Gamma N$ となります。

金属のフェルミエネルギーをk空間においては立体の曲面であらわされるので、フェルミ面という言葉が使われます。従って、Naなどアルカリ金属のフェルミ面は図18のように第1ブリルアンゾーンに内包されます。バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在する半導体や絶縁体にはフェルミ面は存在しません。

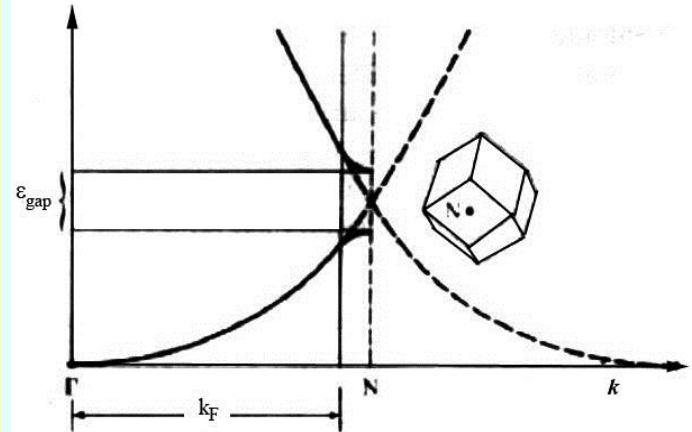
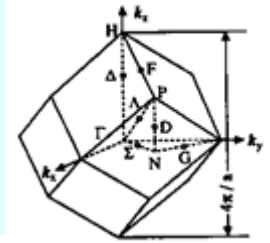


図17 アルカリ金属のフェルミエネルギー

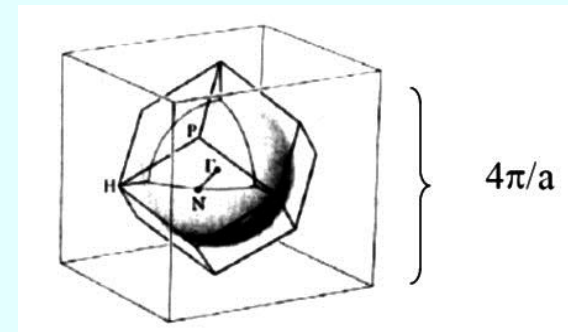


図18 アルカリ金属の第1ブリルアンゾーンとフェルミ球

遷移金属のエネルギーバンド

- Feのような遷移金属では、閉殻の外の外殻電子としてs電子に加えd電子の不完全殻を持ちます。d電子はs電子に比べると原子の近くに局在し、狭いバンドを作ります。遷移金属のバンドの状態密度を模式的に描いたのが図19です。アルカリ金属のsバンドに加え、状態密度が高くバンド幅の狭いdバンドが重畳しています。
- 磁性体のバンドには電子のスピンを考慮しなければなりません。上向きスピンの電子のつくるバンドと下向きスピンの電子が作るバンドに分けて考えるのです。図20にはスピンを考慮した状態密度曲線を示します。

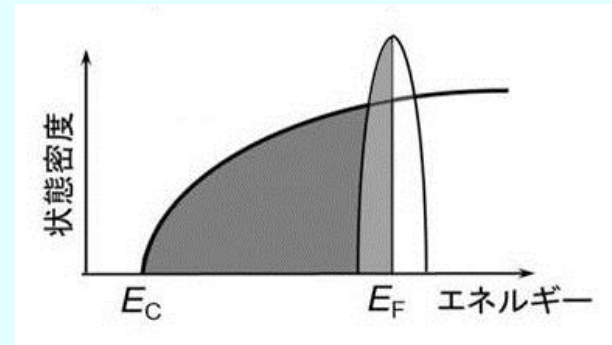


図19 遷移金属の状態密度曲線

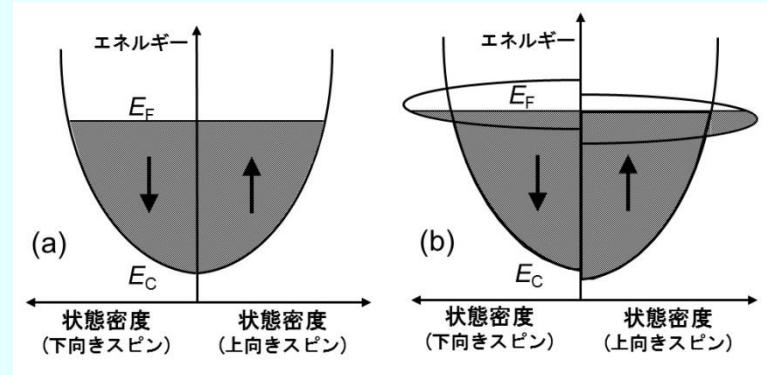


図20 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

Feのバンド構造

図21にFLAPW法で計算されたFeのバンド分散曲線(a)と状態密度曲線(b)を示します。上向きスピンの狭い3dバンドがフェルミエネルギー E_F の直下にあり、下向きスピンの狭い3dバンドが E_F の直上にあることがわかります。これらの計算結果は、光電子分光によって実験的に検証されています。

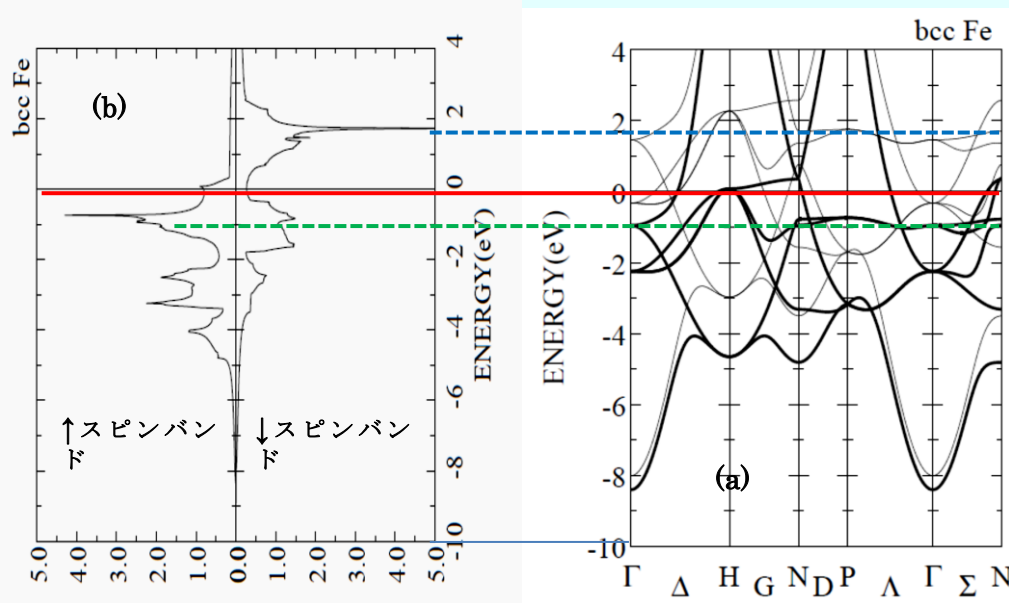


図21 FLAPW法で計算された(a)Feのバンド分散曲線と(b)状態密度曲線

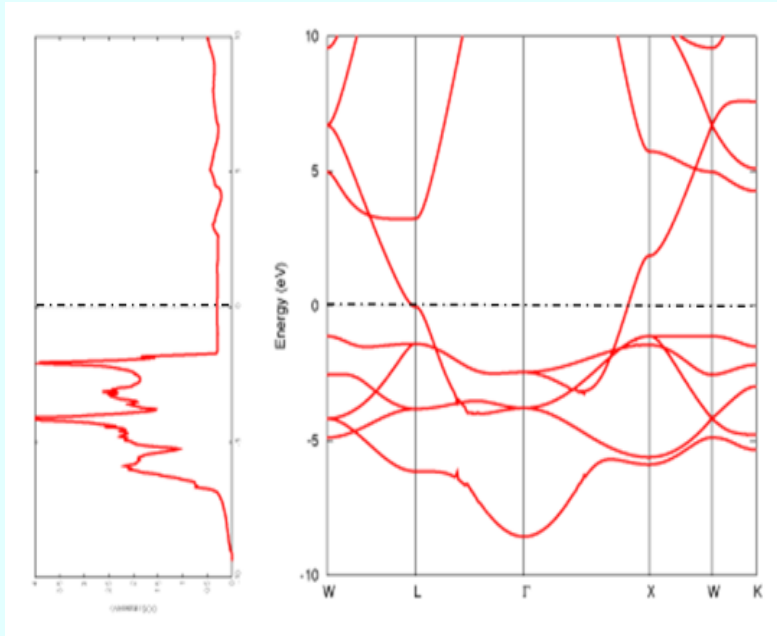
小口多美夫氏(大阪大学)のご厚意による

貴金属のエネルギーバンド

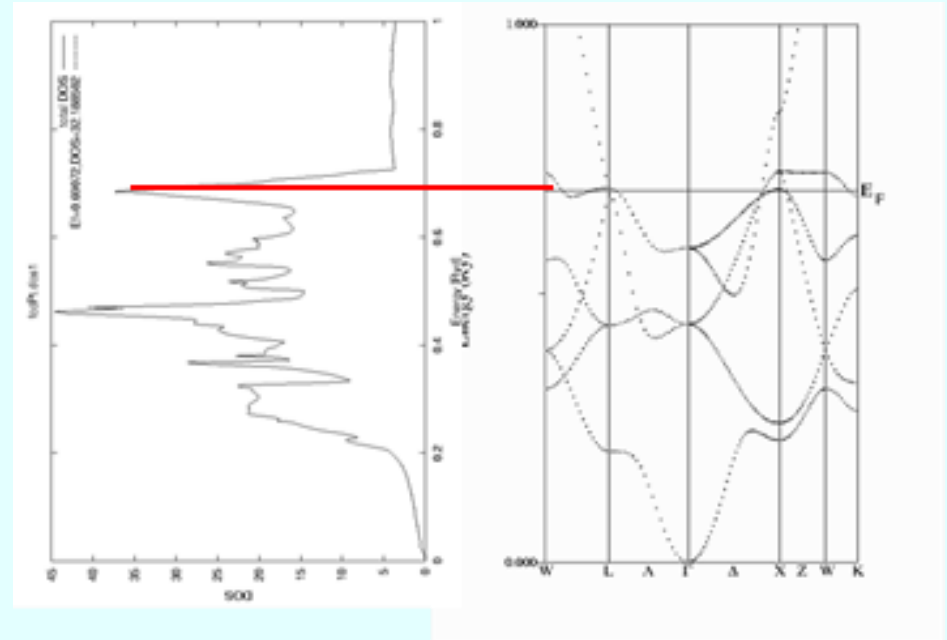
- 岩波理化学辞典によれば、貴金属とは「化学変化を受けず、空气中で熱しても酸化されにくい金属。…ふつうにはAu、Ag、および、白金族(Ru, Rh, Os, Ir, Pt)をさす。」と書かれています。
- ここでは、代表的な貴金属として、PtとAuのエネルギーバンドを紹介します。これらの原子の電子配置はXeの閉殻の外に、Ptでは $4f^{10}5d^96s$ 、Auでは $4f^{10}5d^{10}6s$ という外殻電子を持ちます。いずれも、田部の言葉を借りれば「d軌道が殆どまたは丁度満たされて」触媒作用が強い物質です。
- これらの元素の原子量は周期表の6段目にあって重く、Ptでは約195、Auでは約197となっています。この結果、電子は強い相対論の効果を受けています。

AuとPtのバンド構造

Auのバンド構造

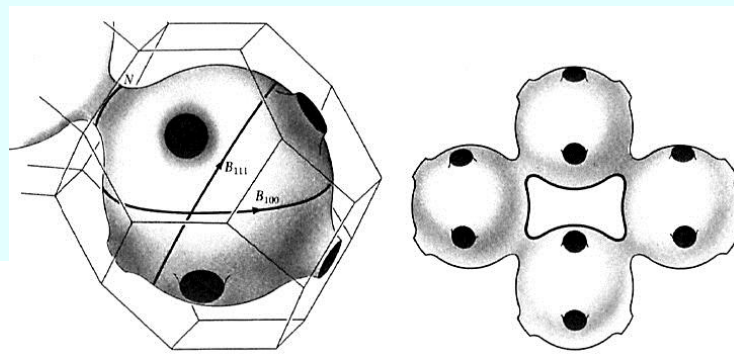


Ptのバンド構造



Auではフェルミ面から約2eV下に満ちた5dバンドが存在し、このバンドからフェルミ面への遷移がAuの反射率の急落のもとになっています。一方、Ptでは、フェルミ面付近に満ちていない5dバンドがあり、満ちた5dバンドのピークがフェルミ面の約3eV下に存在します。

Cuのバンド構造



状態密度

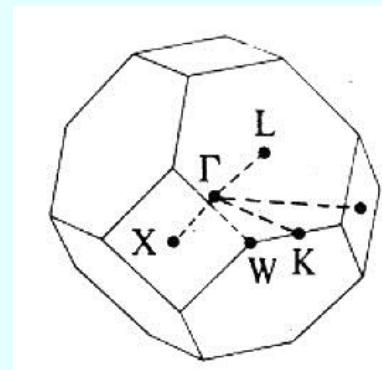
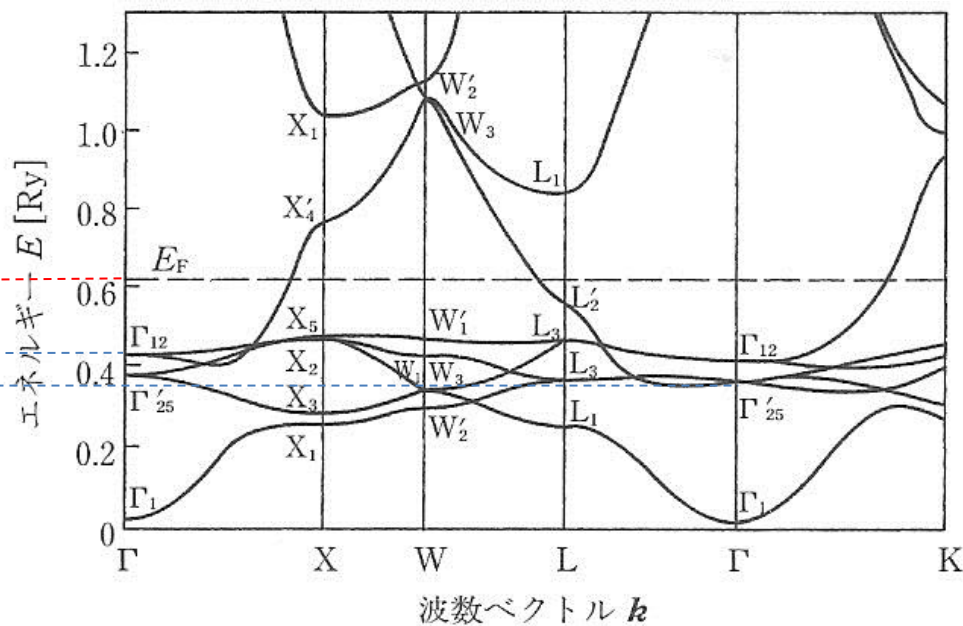
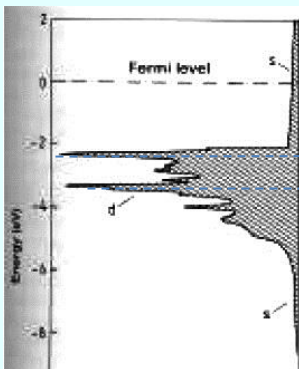


図 16.38 遷移金属銅 (Cu) のバンド構造

I. Mertig, E. Mrosan, U. Fleck and H. Wonn: *J. Phys.*, **F10** (1980), 407)

貴金属の表面原子の再配列と相対論効果

- 表面の電子状態は、そこで結合が切れ、ポテンシャルの周期性が無くなるので、バルクの電子状態とは大きく異なっています。Siなどの共有結合性の半導体では、結合の切れた電子どうしがむすびついて表面再配列が起きて安定化しています。結合に方向性の無いPtにおいても 5×20 構造という表面再配列が第1層において起きていますが、これは相対論を考慮した「スモールコフスキーの表面をなめらかにする効果」によるということが村田好正「相対論がプラチナを触媒にする」に書かれています。

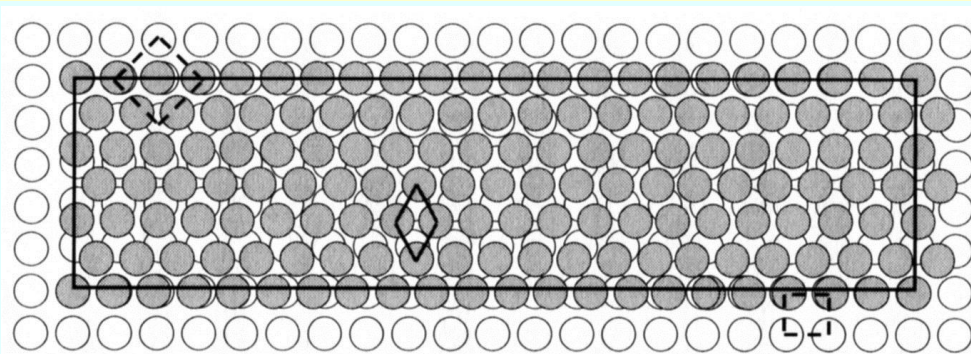


図24 Pt(001)面に見られる 5×20 表面再構成
村田好正「相対論がプラチナを触媒にする」 図10

相対論がプラチナを触媒にする

- 表面での凹凸が著しいと、表面を動く電子には過剰な運動エネルギーが必要となるため、できるだけ滑らかな結晶表面を作ろうとして原子が動き表面第1層を最密面にして安定化を図ろうとします。
- Niでも同じことが起きても良いはずですが、Niでは再配列した最密面は観測されていません。この違いが相対論から来るというのです。
- 最内殻の電子の速度 u は、Ptでは光速 c の57%もあるのに対し、Niでは20%に過ぎません。相対論によるエネルギーの増加 ΔE は、 $\Delta E = (1 - (u/c)^2)^{-1/2}$ で表わされますから、Pt ($u/c=0.57$)だと $\Delta E=1.22$ となりエネルギーは22%も増加しますが、Ni ($u/c=0.2$)だと、 $\Delta E=1.02$ なので2%しか増加しません。
- このため、Ptでは最内殻の電子がエネルギー的に深くなり、結合に寄与している価電子の一部が内殻の軌道に落ち込み、価電子の軌道に空きが生じ、Pt原子間の共有的結合を強める結果、最密面を作るように再配列すると説明されています。

酸素の解離吸着と貴金属表面の電子構造

四橋らは、第1原理計算を用いて、酸素還元反応の最初の素過程である酸素解離吸着が金属の表面構造の違いや元素の違いによってどう変わるかを解析しました。酸素還元反応を示すPtとほとんど示さないAuをとりあげ、それぞれの表面における(111)面と(001)面への酸素解離吸着過程を調べました。

Ptにおける異なる表面構造の比較からは、表面原子配列が酸素解離吸着のエネルギーの差に影響することを明らかにし、その原因として、図25に示すように、(111)面では酸素の解離する方向にPtの第1層があるのに対し、(001)においては解離方向に第1層、第3層のPt原子が無いため第2層のPtの直上に吸着し、結果として(111)面よりPt表面近くに近づき、十分に原子間隔を取って分子が解離できるとしてしています。

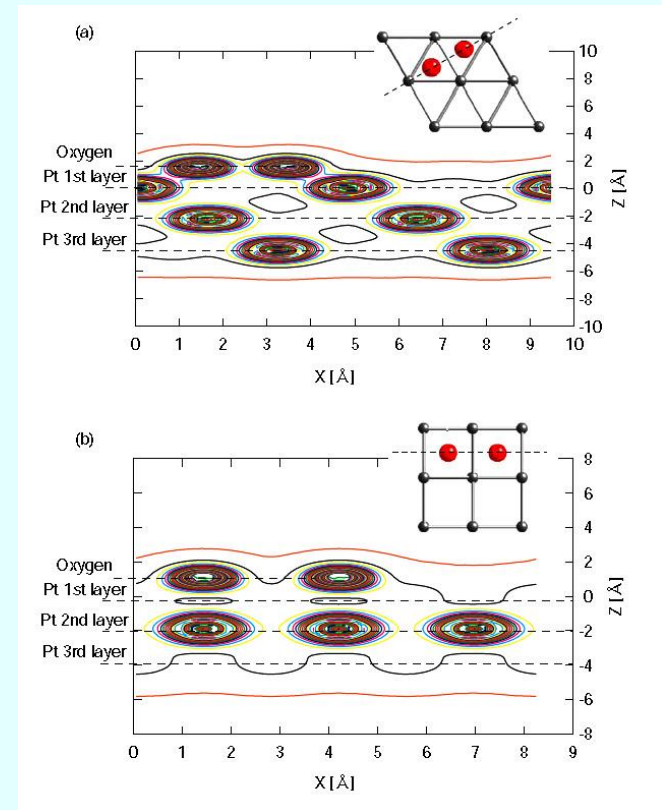


図25 OがPt(111)面と(001)面に吸着したときの電子密度の断面図

Ptは酸素還元反応を示すがAuは殆ど示さない

- PtとAuの比較に関しては、酸素孤立状態では、図26(a)に示すようにPtとAuの違いはありませんが、酸素吸着状態では、図26(b)に示すようにPtの方がAuより金属表面と酸素分子の電子状態の混成が強く、エネルギーが低くなっています。この差が、酸素解離吸着の違いとなって現れています。

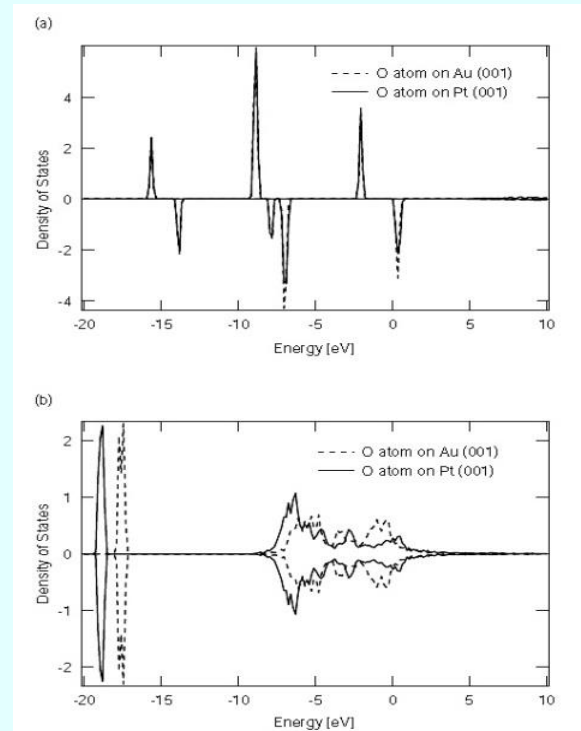


図26 Pt(実線)およびAu(点線)の(001)面における(a)酸素孤立状態と(b)酸素吸着状態の電子状態密度

終わりに

- 本講演では、バンドの考えに基づいて、金属の電子状態を見てきました。バンド構造のk空間における分散曲線が周期ポテンシャルを反映していること、金属にはk-空間にフェルミ面があること、アルカリ金属と遷移金属・貴金属では状態密度曲線に大きな違いがあり、前者では、s電子系による単純なエネルギーの平方根型であるが、後者では状態密度が高くエネルギー幅の狭いdバンドが重畳していること、PtやAuでは、相対論の効果を考慮しなければならないことなどを述べました。また、触媒作用には、表面の状態や吸着物質との共有結合が関係していることにも言及しました。
- TiO₂など半導体の電子構造、および、遷移金属錯体の分子軌道および多電子状態における配位子場電子状態なども、触媒作用に大きな効果を持っていますが、別の機会に譲りたいと存じます。